

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01313552
PUBLICATION DATE : 19-12-89

APPLICATION DATE : 13-06-88
APPLICATION NUMBER : 63146044



APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : KIRA KOICHI;

INT.CL. : C08L 29/04 C08L 23/00 C08L 23/00 // A23L 2/00 A23L 3/00 (C08L 23/00 , C08L 53:02)

TITLE : FOOD PACKAGING MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the title material made heat-sealable and improved in an ability to retain a flavor by mixing a polyolefin thermoplastic resin with an olefin/vinyl alcohol resin and a specified modified copolymer.

CONSTITUTION: A modified copolymer (C) is obtained by grafting 0.01-20wt.% unsaturated carboxylic acid (derivative) (e.g., maleic anhydride) onto a block copolymer (e.g., a styrene/ethylene/butylene block copolymer) obtained by hydrogenating a polymer comprising vinylaromatic compound polymer blocks and conjugated diene polymer blocks (e.g., a styrene/butadiene block polymer). 5-70wt.% polyolefin thermoplastic resin (A) (e.g., PP) is mixed with 30-90wt.% olefin/vinyl alcohol resin (B) which is preferably an ethylene/vinyl acetate copolymer saponificate of an ethylene content of 15-60mol% and a degree of saponification of the vinyl acetate portion $\geq 90\text{mol}\%$ and 2-20wt.% component C.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-313552

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成1年(1989)12月19日
C 08 L 29/04	LDM	8830-4 J	
23/00	LCD	7107-4 J	
	LCN	7107-4 J	
// A 23 L 2/00		W-6926-4 B	
3/00	1 0 1	Z-7329-4 B	
(C 08 L 23/00			
53:02)			

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 食品包装用材料

⑯ 特 願 昭63-146044

⑰ 出 願 昭63(1988)6月13日

⑱ 発 明 者 渡 辺 和 幸 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

⑲ 発 明 者 吉 良 幸 一 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

㉑ 代 理 人 弁理士 寺 田 實

明 細 書

1. 発明の名称

食品包装用材料

2. 特許請求の範囲

(1) (A) ポリオレフィン系熱可塑性樹脂を 5～70 重量%、

(B) オレフィン-ビニルアルコール樹脂を 10～90重量%、および

(C) ビニル芳香族化合物重合体ブロック A と共役ジエン重合体ブロック B とからなる重合体を水素添加したブロック共重合体 100 重量部に対し不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフト重合した変性共重合体を 2～20重量%配合してなる食品包装用材料。

(2) オレフィン-ビニルアルコール樹脂がエチレン含量15～60モル%、ケン化度90%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物樹脂である請求項(1)記載の食品包装用材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ジュースやコーヒーなどの飲料、カレーやスープなどのレトルト食品などの包装材に適する材料に関する。特に食品の重要な商品価値の一つである、香気についてその保存性を向上し、且つヒートシール可能な食品包装用材料に関する。

(従来の技術)

食品の香気(以下フレーバーと略す)は種々の炭素数の有機化合物より成っている。例えばテルペン系炭化水素類(d-リモネン、ミルセンなど)、テルペンアルコール類(α-テルピネオール、リナールール、ゲラニオールなど)、アルコール類(オクタノール、イソアミルアルコールなど)、アルデヒド類(オクタナール、シトラール、トランス-2-ヘキサナールなど)やエステル類(エチルカブレイト、アミルベンゾエイト、エチルシナメイトなど)等が挙げられる。

これらの香気を保存すべき食品包装用のガスバリアー性(あるいはフレーバーバリアー性)多層

特開平1-313552(2)

積層体の一般的な構成はヒートシール可能なポリオレフィン樹脂層、中間にガスバリアー層としてエチレン-ビニルアルコール共重合体（以下EVOHと略す）、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂の様なガスバリアー性樹脂やアルミニウムなどの金属箔、そしてその外側に支持層或いは保護層としてのポリオレフィン樹脂やポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂などの合成樹脂層より成っている。そしてこれらの各層は、接着剤層によって積層されているのが一般的である。

特に、内面側のヒートシーラント層としてのポリオレフィン樹脂とガスバリアー樹脂や金属箔は互いに親和性がない。この事はポリエチレンやポリプロピレンで代表されるポリオレフィン樹脂が無極性である事から容易に想像できる。従って一般的にはポリエステル系やアクリル系やポリウレタン系などの接着剤を介して積層するラミネート法やポリオレフィン樹脂を有機過酸化物と不飽和カルボン酸無水物を押出溶融グラフトしたもの

や熱キシレンにポリオレフィン樹脂を溶解し有機過酸化物でカルボン酸無水物をグラフトする方法などによって得られるいわゆる変性ポリオレフィンを接着剤層とした多層共押出法によって積層体を得る方法は良く知られており公知である。

ところで、包装される食品の重要な商品価値の一つにそのフレーバーがある。これは食品の風味の一要素であり、フレーバー劣化それ自体が商品としての食品の劣化と言っても過言ではない。このフレーバーは食品中に含まれる多数の微量有機成分によってつくられており、その食品独自の香気は、それら微量有機成分の蒸気濃度のバランスによって形成されている。ところが食品と直接接するヒートシーラント層としてのポリオレフィン樹脂は食品中のフレーバーを少なからず吸着してしまうので、ヒートシーラント層を薄くしなければならず、これに伴うヒートシーラント層での破れなどがあつた。フレーバーの保香性とポリマーとの関係及びフレーバー吸着に関しては渡辺 渉ら、日本食品工業学会誌、10、No.4、118

(1963)や食品工業別冊、食品の包装と材料、光琳(S54年)や樋田義行：ジャパンプードサイエンス3月号、49(1987)、PROCEEDINGS OF FUTURE-PAK'87 (HYDER ASSOCIATES INC.) NOVEMBER 9-11, 1987等に述べられている。これらによるとガスバリアー性とフレーバー保持性の関係は一次的な関係にある事がわかる。

これらフレーバーの保香性に関する従来技術としてはポリエチレンテレフタレート、EVOH、ナイロンのうち1種あるいは2種以上のものを内容物と接する最内層とする方法(特開昭57-163654 および特開昭50-48344)、最内層をポリエステルとポリアミドとの混合物とする方法(特開昭61-64449)、最内層を形成する樹脂に食品香料を練り込む方法(特開昭59-174348, 174470)、分子量の異なるポリエステルの混合物を内面材として用いる方法(特開昭57-163654)等が知られている。しかしこれらの方法はいずれもポリオレフィンより融点が高く、ヒートシール性が悪いという問題があり、また凝練温度が高いため食品香

料を最内層樹脂に練り込む熱劣化を起すという問題があつた。

本発明の目的は、ポリオレフィン樹脂とEVOH及び不飽和カルボン酸変性スチレン共役ジエンブロック共重合体の水素添加誘導体混合物をヒートシール層とする事によりフレーバーバリアー性と良ヒートシール性を兼ね備えた食品包装用材料を提供することにある。

(発明が解決しようとする課題)

従来技術はフレーバーバリアー性はポリオレフィン樹脂より優れているもののヒートシール性がポリオレフィン樹脂よりも悪いという欠点があつた。フレーバーバリアー性についてはEVOHが最も優れているもののヒートシール性が悪いなどの問題があり、EVOHとポリオレフィンの混合物を最内層とする事によりヒートシール性とフレーバーバリアー性に優れた包装体にする事ができる。EVOHとポリオレフィンの混合物に関しては特公昭51-30104や特公昭51-43423、特開昭500-65544などの方法が知られて

特開平1-313552(3)

いた。しかし、これらの方法はいずれもEVOHとポリオレフィン樹脂の相溶性が未だ不十分で成形物にブツが発生し成形しずらく機械的強度の劣るものであった。従って本発明の目的はEVOHとポリオレフィン樹脂との相溶性を高め、機械的強度に優れしかもヒートシール性、フレーバーバリアー、成形性に優れた食品包装用材料を得ることである。

(課題を解決するための手段)

本発明は上記の目的を達成すべくなされたもので、その要旨は、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂を5〜70重量%、オレフィン-ビニルアルコール樹脂を30〜90重量%及びビニル芳香族化合物重合体ブロックAと共役ジエン重合体ブロックBとからなる重合体を水素添加したブロック共重合体100重量部に対し不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフト重合した変性共重合体を2〜20重量%配合してなる食品包装用材料を用いることにより解決することが判明した。

本発明に使用するオレフィンビニルアルコール

シール性を加味してポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと炭素数3〜12の α -オレフィン共重合体が用いられる。エチレンと炭素数3〜12の α -オレフィン共重合体としては例えばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体等があげられる。

一方、ビニル芳香族化合物重合体ブロックAと共役ジエン重合体Bとからなる重合体を水素添加したブロック共重合体100重量部に対し不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフト重合した変性共重合体とは、例えばスチレン-ブタジエンブロックポリマー(SBS)のようなポリスチレン系熱可塑性エラストマーの分子内二重結合を水素添加したスチレン-エチレン-ブチレンブロック共重合体(以下SEBSと略す)を、不飽和カルボン酸もしくはこれらの誘導体でグラフト変性しその成分濃度が好ましくは0.01〜20重量%の変性重合体をいう。

樹脂はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、プロピレン-酢酸ビニルケン化合物等をいい、とりわけ重合が容易な点でエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が良い。EVOHとしてはエチレン含量15〜60モル%、酢酸ビニル成分のケン化度90モル%以上の組成を有するものが好適であり、エチレン含量が15モル%未満では熔融成形性が低下し60モル%を越えるときはガスバリアー性が低下し、又酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%未満のときもガスバリアー性が低下する。好ましくはヒートシール性、ガスバリアー性の点からエチレン含有量25〜48モル%、ケン化度96%以上のEVOHが良い。なお、エチレンと酢酸ビニル(又はそれをケン化したビニルアルコール)以外に、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸などの不飽和酸或いはそのアルキルエステル、プロピレン、ブテン、 α -デセン、 α -オクタデセンなどの α -オレフィン等をモノマーとして少量含んでいても差支えない。

また、ポリオレフィン系樹脂としてはヒート

SEBSの製造方法については公知である。例えば特公開42-8704号、特公開43-6636号、特公開45-20504号、特公開46-3555号等の各明細書に記載されている。代表的な方法としては特公開40-23798号明細書に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラー型触媒を用い不活性溶媒中でブロック重合させて得ることができる。

これらの水素添加処理は例えば特公開42-8704号、特公開43-6636号、特公開46-20814号の各明細書、米国特許明細書再発行27145等に記載されている方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加される。この水素添加では、重合体ブロック中のオレフィン型二重結合の少なくとも50%、好ましくは80%以上が水素添加される。

一方、不飽和カルボン酸又はその誘導体としての好ましい変性用モノマーは、好ましくは少なくとも1個のオレフィン不飽和を有する不飽和のモノカルボン酸およびポリカルボン酸含有酸($C_3 \sim C_{10}$)、該酸からの無水物、塩、エステ

特開平1-313552 (4)

ル、エーテル、アミド、ニトリル、チオール、チオ酸、グリシジル、シアノ、ヒドロキシ、グリコールおよび他の置換誘導体である。

このような酸、無水物、およびその誘導体の例には、次のものがある：マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、グリシジルアクリレート、シアノアクリレート、ヒドロキシ $C_1 \sim C_{20}$ アルキルメタアクリレート、アクリルポリエーテル、無水アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、メサコン酸、アゲリカ酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カルシウムおよびアクリル酸マグネシウム。

単独で、または1種またはそれ以上のカルボン酸あるいはその誘導体との組合せで用いられ得る他のモノマーには、 $C_2 \sim C_{50}$ ビニルモノマーたとえばアクリルアミド、アクリロニトリルおよびモノビニル芳香族化合物すなわちスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、 α -メチルスチレ

ン、ビニルピリジンなどがある。

使用され得る他のモノマーは、 C_4 ないし C_{50} ビニルエステル、ビニルエーテルおよびアリルエステルたとえばビニルブチレート、ビニルラウレート、ビニルステアレート、ビニルアジベートなど、および2個以上のビニル基を有するモノマーたとえばジビニルベンゼン、エチレンジメタアクリレート、トリアリルホスフィット、ジアルキルシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートである。

本発明に従い、ブロックコポリマーにグラフトされるべき好ましいモノマーは、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸およびこれらの誘導体である。本分野では、これらのモノマーが容易には重合しないことが公知である。酸化合物は、スルホン酸であってもよい。

グラフト鎖が少なくとも2種のモノマー（基本ポリマーモノマーに対し追加的なモノマー）を含むグラフトコポリマーを達成するためモノマーの混合物を加えてよいのは当然である。

割合にする必要がある。なぜなら2重量部以下だとポリオレフィン系熱可塑性樹脂とオレフィン-ビニルアルコール樹脂の均一性が悪くなり、きわめて外観及び機械的強度の劣る樹脂組成物となる。また20重量部以上になると外観はさらに良くなるものの剛性、フレーバーバリアー性が低下する。従って好ましくは4~15重量部の範囲で用いると良い。

本発明の食品包装用材料にたいしては熱可塑性樹脂に慣用される他の添加剤を配合することができる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、充填剤を挙げる事ができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲内でブレンドすることができる。添加剤の具体的な例としては次の様なものが挙げられる。酸化防止剤：2,5-ジ-*tert*-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、テトラキス-

これらグラフトモノマーのSEBSへのグラフト重合方法は公知の方法により得る事ができる。例えば特開昭61-76518号、特開昭57-205440号、特開昭55-13719号、特開昭55-13720号等に記載された方法で得る事ができる。

本発明に於いてポリオレフィン系熱可塑性樹脂とオレフィン-ビニルアルコール樹脂の比率についてはポリオレフィン系熱可塑性樹脂の割合が5重量%以下になるとヒートシール性が悪くなり、一方、70重量%を越えるとフレーバーバリアー性が著しく低下する。好ましくは15~60重量%の範囲にするのが良い。またオレフィン-ビニルアルコール樹脂の割合についても同様でオレフィン-ビニルアルコール共重合体樹脂の割合が90重量%以上になるとフレーバーバリアー性が良くなるもののヒートシール性が極端に悪化する。一方、10重量%以下になるとヒートシール性が良くなるものの逆にフレーバーバリアー性が悪くなる。好ましくは80~40重量%が良い。

変性グラフト共重合体の割合は2~20重量部の

特開平1-313552 (5)

[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(5-*t*-ブチルフェノール)等。紫外線吸収剤：エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等。可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート。

(実施例)

(変性ブロック共重合体の調製)

良)

(ヒートシール強度の評価)

テスター産業調製ヒートシールテスターTP701を用い60 μ mのフィルムについて圧力2[kg/cm²]、シール時間1.0秒とし夫々ヒートシール温度を変化させ幅15mmを有するヒートシール評価用試料を得た。

次にこのヒートシール強度を東洋精器調製テンシロンを用い剥離速度300mm/minでT型剥離し、ヒートシール強度を求めた。これらの測定結果をヒートシール強度が400g/15mm以上になる温度をもって表-1に示す。

(フレーバーの収着の評価)

表-1の配合比の厚み30 μ mの本発明のフィルム及び厚さ9 μ mのアルミニウム箔および厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムをドライラミネートし多層積層体を得た。ドライラミネートは東洋モートン調製の接着剤AD950A/Bを用い、塗布量は乾燥時4g/m²となる様調製し、その後40℃の恒温室で4日間エージングを行っ

ベースポリマーとなるSEBSはKraton® G1652(平均分子量7500-37500-7500を有する市販のSEBSブロック共重合体、シェル化学調製)を用いた。

このポリマーを中谷機械調製二軸30mm ϕ 異方向回転式押出機を用い押出温度240℃とし、ジクミルパーオキサイド及び無水マレイン酸の添加量を変化させることにより、グラフト量が0.8重量、2.8重量部のものを得た。グラフト量については赤外分光光度計を用い定量した。

(配合及びフィルム成形)

前述の変性ブロック共重合体を用い表-1の如き配合比で混合し、変性ブロック共重合体の調製で用いたものと同じ押出機及び押出条件で樹脂組成物をペレット化した。

次にこのペレットを用い吉井鉄工調製40mm ϕ Tダイ成形機で30 μ m、60 μ mの厚みを有するフィルムを得た。

この際の成形性のレベルを表-1に示した。

(◎非常に良好、○良好、△やや不良、×不

た。多層積層体を用い本発明の樹脂組成物が内面となるようにヒートシールを行い、18cm \times 10cmのパウチを作成した。このパウチの中に各種フレーバー成分を溶解させた界面活性剤水溶液(リョートシュガーエステルS1170 0.5%水溶液、三養化成食品調製)を300 μ l封入し、23℃の恒温で50日間保持した。その後、パウチを開封し、パウチ内面のフィルムが収着したフレーバー成分をエーテルにより抽出し、また水溶液中に残存するフレーバー成分もエーテル抽出を行った。次にそれぞれについてガスクロマトグラフィーを利用して、元の水溶液濃度に換算した収着量及び残存量を各フレーバー成分について定量した。得られた結果より、次式に従ってフレーバー収着の分配比を計算した。ここで分配比とは下記(1)式のように定義される。

$$\text{分配比} = \frac{\text{収着量}}{\text{残存量}} \quad (1)$$

特開平1-313552(6)

即ち、分配比が大きい程フレーバー収着は強く、分配比1のときは封入前に水溶液中に含まれていたフレーバーの半分がパウチの内面層側に収着されており、分配比が1よりも大きくなるに従って水溶液中に残るフレーバーの濃度は少なくなっていく。この様に評価したフレーバー収着の結果を表-2に示す。

(以下余白)

表 - 1

(単位: 重量%)

実施例 および 比較例 番号	ポリプロピレン シウアロマー FD432	低密度ポリエチレン シウレックス L-170	EVOH クラレエパール EPF101	変性ブロック共重合体		成 形 性	ヒートシール温度 (400g/15mm ² , °C)
					無水マレイン酸グラフト量 (重量部)		
実施例1	47.5	-	47.5	5	2.8	○	120
" 2	-	47.5	47.5	5	2.8	○	100
" 3	20	-	75	5	2.8	◎	145
" 4	15	-	75	10	2.8	◎	145
比較例1	100	-	-	-	-	◎	105
" 2	-	100	-	-	-	◎	90
" 3	-	-	100	-	-	◎	-
" 4	50	-	50	-	-	×	175
" 5	-	50	50	-	-	×	165
" 6	85	-	10	5	2.8	○	115
" 7	3	-	94	3	2.8	○	-

(1) シウアロマーFD432 昭和電工製ポリプロピレン MFR 9.0g/10min

(2) シウレックスL170 昭和電工製低密度ポリエチレン MI 7.0g/10min
密度 0.917g/cc

(3) EVOHクラレエパールEPF101 エチレン含有量32(モル%)

特開平1-313552(7)

表 - 2

実施例および 比較例番号	ミルセン	d-リモネン	n-カプロン酸エチル	リナロール	n-オクチルアルコール
実施例1	1.75	1.76	0.0903	0.0210	0.0188
" 2	2.75	3.07	0.109	0.0278	0.0261
" 3	0.742	0.749	0.0420	0.0119	0.0175
" 4	0.556	0.561	0.0329	0.00998	0.0176
比較例1	5.26	5.30	0.260	0.0388	0.0220
" 2	8.27	9.25	0.376	0.0616	0.0626
" 3	0.0100	0.00918	0.0107	0.00554	0.0174
" 4	3.13	3.16	0.155	0.0330	0.0192
" 5	4.01	4.04	0.198	0.0336	0.0351
" 6	4.47	4.51	0.221	0.0400	0.0204
" 7	0.613	0.618	0.0347	0.0110	0.0177

こうして本発明の材料で得られた成形物は均一で外観が美しいだけでなく、均一混合性が良好であると共にガスバリアー性、フレーバーバリアー性、ヒートシール性、機械的強度など多くの優れた特性のバランスを有しており、その工業的意義は誠に大きい。

(効果)

本発明の食品包装用材料は多層構造体の一層として使用できるが、疎水性熱可塑性樹脂層をP、ガスバリアー層をG、接着性樹脂層をA、本発明の食品包装用材料の層をMとする時、M/G/M、M/A/G、M/A/G/A/M、P/A/G/A/M、P/G/P/M、P/M/A/G/A/M/P、P/M/A/G/A/P等の層構成をとる時、フレーバーバリアー性、ヒートシール性、機械的強度にすぐれた成形物を得ることができる。

また本発明の材料の単独成形品、あるいは本発明の組成物を含む多層成形物を一軸あるいは二軸延伸、深絞り、ブロー成形等の工程を経る事に

よってより有用な物とする事ができる。また本発明で得られた積層体を更に合成樹脂フィルム、金属、紙等とラミネートすることもできる。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 寺田 實